

УДК 541.13:621.383

В.Н. СТАЦЮК, Л.А. ФОГЕЛЬ, В.П. ГРИГОРЬЕВА

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЯ CuInSe₂ НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Определены условия электрохимического формирования полупроводникового соединения CuInSe₂ на стеклоуглеродном электроде из кислых электролитов разной природы и концентрации.

Среди физико-химических методов получения полупроводниковых соединений разной природы особое место отводится электрохимическим методам, которые отличаются экономической и экологической целесообразностью. Для получения тройного соединения CuInSe₂ электрохимическим методом необходимо иметь сведения об электрохимической активности каждого из компонентов, входящего в состав этого соединения, установить их взаимное влияние в электролитах разной природы на электроде, который является индифферентным по отношению к исходным и конечным продуктам катодных и анодных реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимические исследования проводили в трехэлектродной термостатированной ячейке из стекла «пирекс». Рабочим электродом служил стеклоуглеродный электрод с видимой поверхностью 0,07 см². В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, насыщенный в растворе NaCl, с потенциалом 196 мВ относительно водородного электрода. Приведенные в работе потенциалы измеряли относительно этого электрода. Вспомогательным электродом служил платиновый электрод с видимой поверхностью 2 см². Поверхность рабочего электрода обновляли перед каждым опытом по методике, описанной в [1]. В работе использовали кислоты: HCl, H₂SO₄, H₃C₆H₅O₇, NH₂SO₃H, H₂C₇H₄O₆S а также водные растворы солей CuSO₄·5H₂O, NaH₂SO₃, Na₂SO₄, In₂(SO₄)₃·7H₂O марки «х.ч.» и «ос. ч.». Концентрацию используемых кислот изменяли от 0,1 до 0,5 М. Приготовление растворов и промывку ячейки осуществляли дистиллированной водой. Вольтамперные кривые снимали при температуре 30°С с использованием потенциостата ПИ-50-1.1

и регистрирующего прибора Н-307. Электролиз на больших стеклоуглеродных подложках проводили в потенциостатических условиях при температуре 80°С с перемешиванием. Время осаждения варьировали от 10 до 40 минут. Эти образцы после электроосаждения промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе и подвергали термическому воздействию при температуре 400°С в течение 10 минут. Рентгенофазовый анализ, полученных образцов, проводили на приборе ДРОН-4 с Со-излучателем.

Ранее нами исследовалась электродные реакции Se(IV) на индифферентном стеклоуглеродном электроде в кислых растворах разной природы в присутствии ионов меди (II) [2]. Было установлено, что независимо от природы используемых электролитов, обладающих разной способностью стабилизировать комплексные ионы Cu(II) и Cu(I), электровосстановление ионов селена (IV) становится возможным только на поверхности электрода, покрытой элементной медью. Наличие в растворе ионов Cu(II) и Cu(I) не оказывает заметного влияния на величину предельного тока и потенциал электровосстановления Se(IV) при условии, что степень заполнения поверхности стеклоуглеродного электрода элементной медью стремится к насыщению.

Установлено, что ионы Se(IV) не способствуют электровосстановлению In(III) на стеклоуглеродном электроде из хлоридных и сульфатных растворов [3]. Наличие в исследуемых растворах ионов Cu(II) не позволяет обнаружить катодные и анодные токи индия (рис. 1, кривая 2).

Появление анодного тока ионизации индия в этих условиях становится возможным при длительном выдерживании электрода в исследуемом электролите при потенциалах более отрицательных, чем -0,8 В. Однако введение в электролит, содержащий ионы In(III) и Cu(II), уже небольших добавок Se(IV) позволяет обнаружить

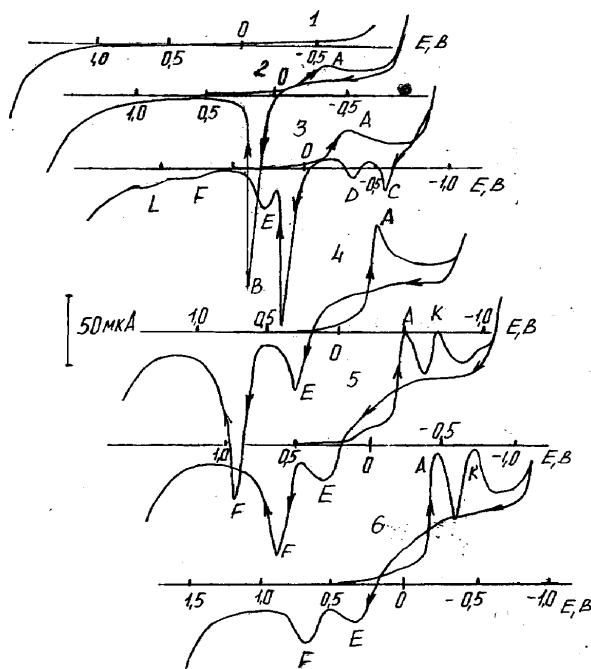


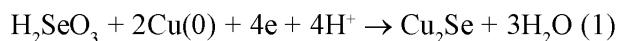
Рис.1. Вольтамперные кривые на стеклоуглеродном электроде в растворе $0,1 \text{ M } \text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (кривая 1) в присутствии $2 \cdot 10^{-3} \text{ M Cu(II)} + 2 \cdot 10^{-3} \text{ M In(III)}$ (кривая 2) при разных концентрациях Se(IV) (M): $1,2 - 0; 3 - 4 \cdot 10^{-4}; 4 - 2 \cdot 10^{-3}; 5 - 3 \cdot 10^{-3}; 6 - 4 \cdot 10^{-3}$

четко выраженный максимум электроокисления индия без выдерживания электрода при указанных потенциалах. Отсюда следует, что электро восстановление ионов In(III) и последующая ионизация In(0) в условиях настоящего эксперимента происходит на поверхности стеклоуглеродного электрода, покрытого селенидом меди, когда концентрация ионов In(III) и Cu(II) в исследуемом электролите находится в избытке по отношению к ионам Se(IV) (рис.1, кривая 3).

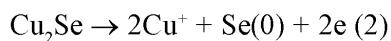
Однако увеличение концентрации Se(IV) при сохранении концентраций $C_{\text{In(III)}} = C_{\text{Cu(II)}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ приводит к уменьшению анодного тока индия (максимум C) (рис.1, кривая 4). Наряду с максимумом (C) при изменении концентрации Se(IV) от $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ до 10^{-3} M на анодных кривых появляются максимумы (D) ($E \sim -0,3 \text{ V}$); (E) ($E \sim +0,3 \text{ V}$); (F) ($E \sim +0,7 \text{ V}$); (L) ($E \sim +1,1 \text{ V}$). Величина тока максимума (D) в этом интервале концентраций увеличивается, однако при более высоких концентрациях Se(IV) (рис.1, кривые 4,6) этот максимум на анодных кривых не проявляется. Увеличение концентрации Se(IV) приводит к уменьшению величины анодного тока максимума (B), величина тока которого зависит от степени за-

полнения поверхности стеклоуглеродного электрода Cu(0).

Величина тока максимума (B) уменьшается из-за протекания катодной реакции:



В этой реакции элементная медь расходуется на взаимодействие с Se(IV) с образованием селенида меди на поверхности стеклоуглеродного электрода, что согласуется с ростом максимума (E) ($E \sim +0,3 \text{ V}$), характеризующего увеличение концентрации селенида меди согласно анодной реакции:



В том случае, когда концентрация Se(IV) становится сопоставимой с концентрацией $C_{\text{In(III)}} = C_{\text{Cu(II)}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, анодные максимумы (C), (D), (L) на вольтамперных кривых не наблюдаются (рис.1, кривая 4), в отличие от максимума (F), величина тока которого становится максимальной. Следует также отметить, что в этих условиях катодная волна (A) достигает максимального тока. Дальнейшее увеличение концентрации Se(IV) в исследуемом растворе (рис.1, кривые 5,6) приводит к появлению максимума (K) ($E \sim -0,4 \text{ V}$) на катодной волне (A), величина тока которого увеличивается, тогда как значения токов анодных максимумов (E) и (F) заметно уменьшаются. При этом потенциал тока максимума (F) смещается в область более отрицательных значений.

Представленные на рис.1 катодные и анодные вольтамперные кривые отличаются от аналогичных кривых, полученных из растворов, содержащих лишь ионы меди (II) и селена (IV) (рис.2).

Из сопоставления рис.1 и 2 следует, что наличие в растворе ионов In(III) приводит к появлению анодных максимумов (D) и (F), которые не наблюдаются на рис. 2 и исчезновению катодного и анодного максимумов (K) и (L).

Для выяснения природы анодных и катодных максимумов, представленных на рис.1 и изменения соотношения их токов от концентрации ионов индия (Ш), меди (II), селена(IV) получены вольтамперные кривые в условиях, когда концентрация двух компонентов остается постоянной, а третьего изменяется. Иными словами, рассмотрим катодные и анодные вольтамперные кривые

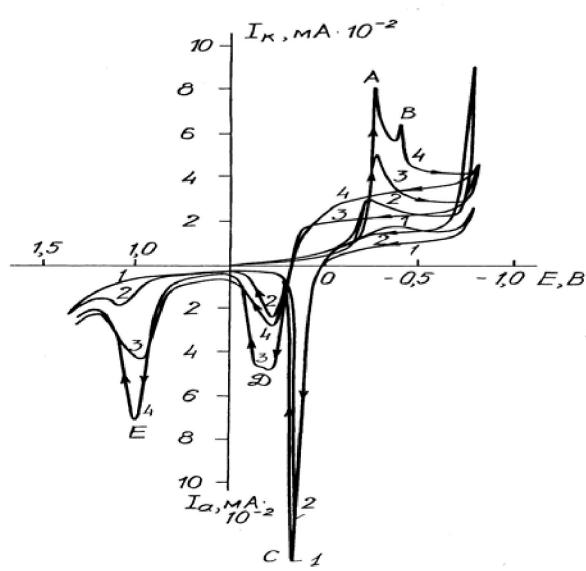


Рис.2. Вольтамперные кривые на стеклоуглеродном электроде в растворе $0,1 \text{ M } \text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 2 \cdot 10^{-3} \text{ M Cu(II)}$ (кривая 1) при разных концентрациях Se(IV) (M): 1 - 0; $2 - 4 \cdot 10^{-4}$; 3 - 10^{-3} ; 4 - $2 \cdot 10^{-3}$

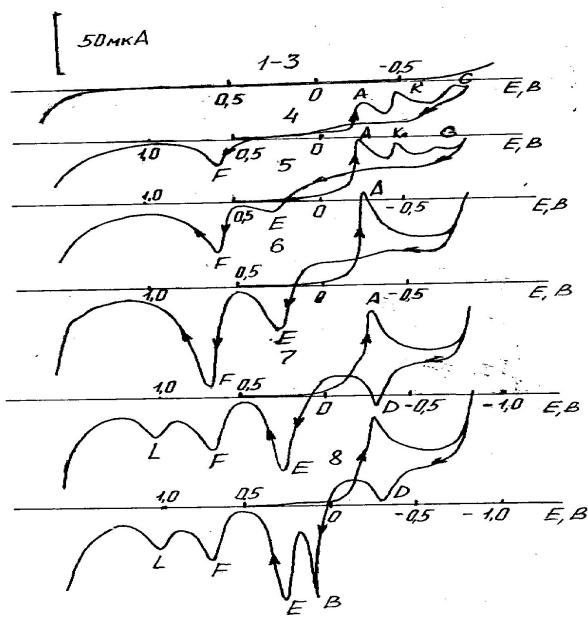


Рис.3 Вольтамперные кривые на стеклоуглеродном электроде в растворе $0,1 \text{ M } \text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (кривая 1) + $2 \cdot 10^{-3} \text{ M Se(IV)}$ (кривая 2) + $2 \cdot 10^{-3} \text{ M In(III)}$ (кривая 3) при разных концентрациях Cu(II) (M): 1-3 - 0; 4 - $4 \cdot 10^{-4}$; 5 - $1 \cdot 10^{-3}$; 6 - $2 \cdot 10^{-3}$; 7 - $3 \cdot 10^{-3}$; 8 - $4 \cdot 10^{-3}$

на стеклоуглеродном электроде в кислых электролитах при постоянной концентрации Se(IV) и $\text{In(III)} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ и изменяющейся концентрации меди (II), а также в условиях, когда $C_{\text{Cu(II)}} = C_{\text{Se(IV)}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ при изменении $C_{\text{In(III)}}$.

Вольтамперные кривые, полученные при равенстве $C_{\text{In(III)}} = C_{\text{Se(IV)}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ и разных концентрациях Cu(II) представлены на рис.3. Из полученных вольтамперных кривых следует, что ионы Se(IV) при поляризации стеклоуглеродного электрода в широкой области потенциалов от -0,9 до +1,7 В в исследуемых растворах не проявляют заметной электрохимической активности (рис.3, кривая 2).

Введение в исследуемый раствор In(III) не приводит к каким либо изменениям на анодных и катодных кривых во всем исследуемом интервале потенциалов (рис.3, кривая 3). Эти данные согласуются с полученными нами ранее [3]. Наличие в исследуемом растворе Cu(II) (рис.3, кривые 4,5) вызывает появление на катодных кривых максимумов тока (A), (K) и (G), а на анодных кривых максимумов (E) и (F). В том случае, когда концентрация Cu(II) становится равной $C_{\text{In(III)}} = C_{\text{Se(IV)}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, максимумы (K) и (G) на катодных кривых практически не наблюдаются, а волна (A) с хорошо выраженным максимумом тока достигает наибольшего значения (рис.3, кривая 6).

Однако, когда концентрация меди $C_{\text{Cu(II)}}$ становится больше концентраций индия $C_{\text{In(III)}}$ и селена $C_{\text{Se(IV)}}$, на анодных вольтамперных кривых появляется максимум (D), величина тока которого, также как и максимума катодной волны (A), остается неизменной, тогда как максимум тока (E) увеличивается (рис.3, кривые 5-8). Наличие избытка ионов Cu(II) в исследуемом растворе фиксируется появлением максимума на анодных вольтамперных кривых при потенциалах более положительных, чем максимум (E) (рис.3, кривая 8). Потенциал этого максимума соответствует потенциалу максимума (B) ионизации Cu(0) до Cu(II) (рис.1, кривая 2). Следует отметить, что с ростом $C_{\text{Cu(II)}}$ величина тока анодного максимума (F) уменьшается, а при более положительных потенциалах появляется максимум (L). Появление этого максимума наиболее характерно для анодных вольтамперных кривых, полученных на стеклоуглеродном электроде из кислых растворов, содержащих лишь ионы Se(IV) и Cu(II) (рис.2).

Введение индия (III) в исследуемый раствор, содержащий ионы меди(II) и селена(IV) ($C_{\text{Cu(II)}} = C_{\text{Se(IV)}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), приводит к тому, что максимум (N) на катодных вольтамперных кривых умень-

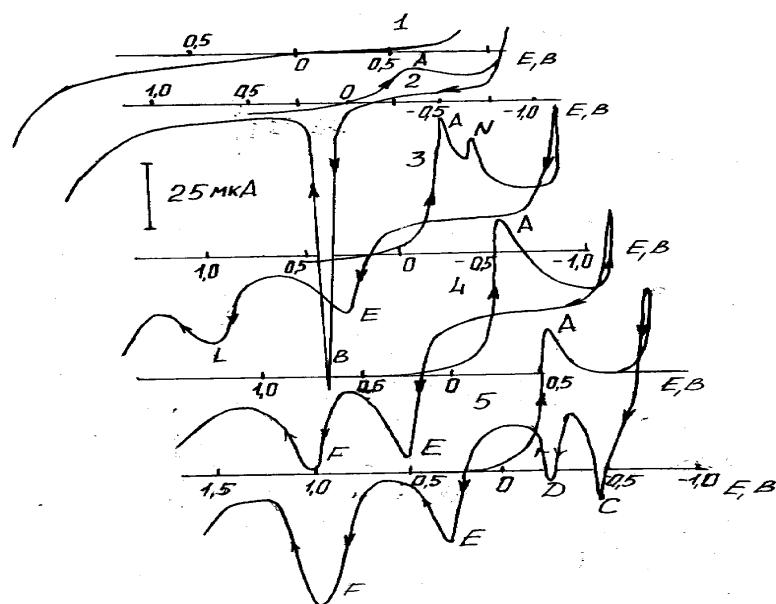
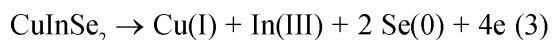


Рис.4. Вольтамперные кривые на стеклоуглеродном электроде в растворе $0,1 \text{ M } \text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (кривая 1) + $2 \cdot 10^{-3} \text{ M Cu(II)}$ (кривая 2) + $2 \cdot 10^{-3} \text{ M Se(IV)}$ (кривая 3) при разных концентрациях In(III) (M): 1-3 – 0; 4 - $2 \cdot 10^{-4}$; 5 - $6 \cdot 10^{-3}$

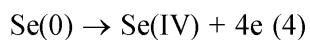
шается, а затем практически исчезает (рис. 4, кривые 4,5).

В присутствии ионов In(III) величина тока катодной волны с максимумом (A) увеличивается. Это, по-видимому, связано с тем, что ионы In(III) способствуют электровосстановлению Se(IV) на стеклоуглеродном электроде, покрытом элементной медью. Нельзя исключить, что продуктом этой реакции может быть тройное соединение CuInSe. Такое предположение основывается на том, что на анодных кривых появляется максимум (F) с $E \approx +0,75 \div 0,78 \text{ В}$. Величина тока максимума (F) достигает наибольшего значения при соотношении концентраций $C_{\text{Cu(II)}} = C_{\text{Se(IV)}} = C_{\text{In(III)}}$. Потенциал этого максимума является качественной, а величина тока количественной характеристикой электрохимического формирования соединения CuInSe_2 на поверхности стеклоуглеродного электрода.

Следует отметить, что при наличии в исследуемом растворе индия(III) анодный максимум (L) ($E=+1,1 \text{ В}$), характерный для образования на поверхности электрода селенидов меди, не наблюдается из-за преимущественного образования CuInSe_2 . Электроокислению этого соединения при потенциалах анодного максимума (F), по-видимому, соответствует реакция:



в отличие от максимума (E), который соответствует окислению селенидов меди по реакции (2). Образовавшийся Se(0) (по реакции 2) затем окисляется при $E = +1,1 \text{ В}$ (максимум L) в Se(IV) по реакции:



Увеличение концентрации In(III) в интервале концентраций от $2 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ вызывает увеличение тока анодного максимума (E) (рис.4, кривая 4). Однако при $C_{\text{In(III)}} > 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ величина тока максимума (E) заметно уменьшается. При этом максимум (F) становится более пологим и смещается в область более положительных потенциалов. В этих условиях на анодных кривых наблюдаются два максимума (D) и (C). Величина тока пика (C) растет с увеличением концентрации In(III) и соответствует окислению In(0) до In(III).

Аналогичные экспериментальные данные были получены в растворах $0,1 \text{ M}$ серной, сульфаминовой, сульфосалициловой кислот, в которых образование соединения CuInSe_2 на стеклоуглеродном электроде становится возможным в условиях равенства $C_{\text{Cu(II)}} = C_{\text{In(III)}} = C_{\text{Se(IV)}} = \text{const}$. Концентрации Se(IV), Cu(II), In(III) изменяли в интервале от 10^{-3} до $6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Полученные нами экспериментальные были использованы для электроосаждения CuInSe_2 из кислых растворов

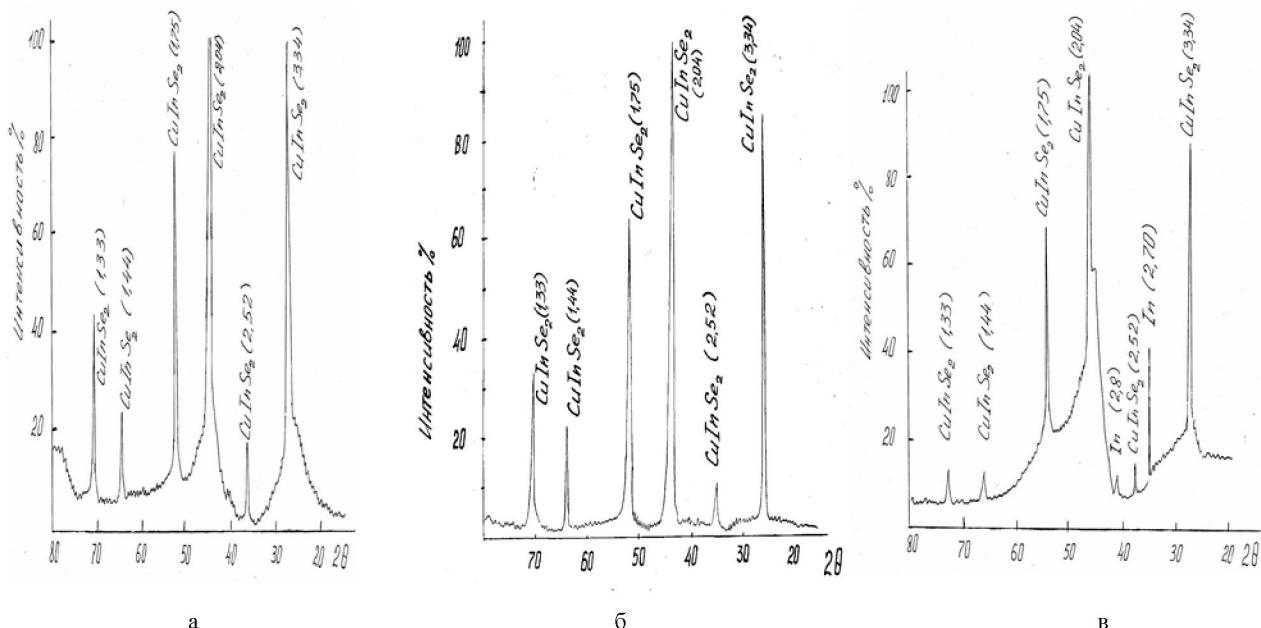


Рис. 5. Дифрактограммы пленок CuInSe_2 , полученных электроосаждением на стеклоуглеродной подложке из раствора 0,1 М $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ при разных потенциалах (В): а - -0,25; б - -0,5; в - -0,8;

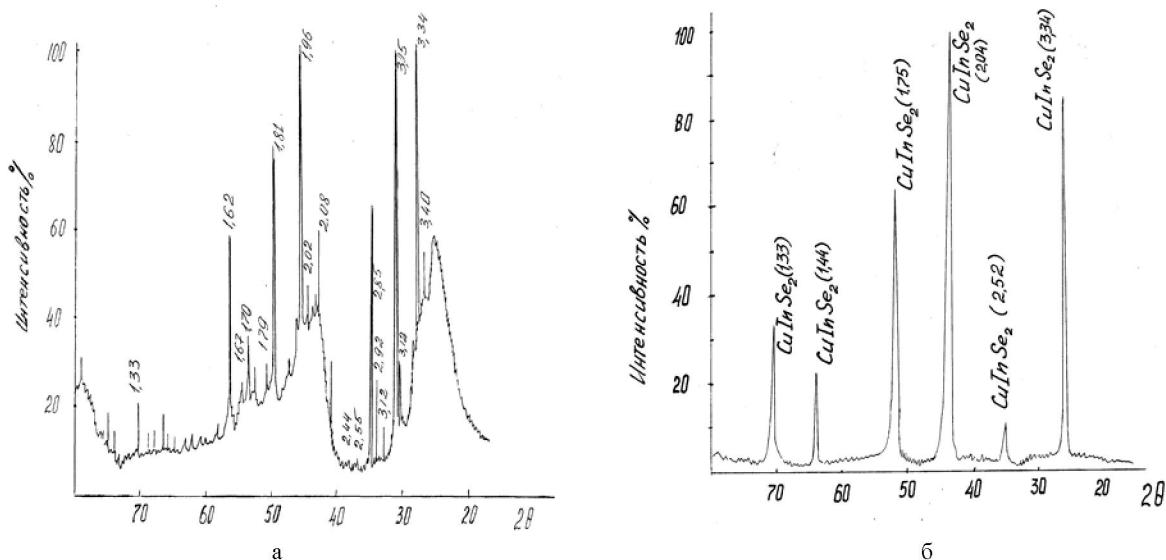


Рис. 6. Дифрактограммы пленок Cu_2Se (а) и CuInSe_2 (б), полученных электроосаждением на стеклоуглеродной подложке из раствора 0,1 М $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ при $E = -0,25\text{ В}$

на стеклоуглеродных подложках с видимой поверхностью $\approx 2,0 \text{ см}^2$. Электролиз на этих подложках проводили в потенциостатических условиях в интервале потенциалов от -0,25 до -1,0 В. Рентгеноструктурный анализ полученных образцов после термической обработки при температуре 400°C позволил сделать вывод об образовании соединения CuInSe_2 . На рис. 5 (а,б,в) представлены дифрактограммы полученных пленок.

Приведенные рефлексы соответствуют табличным данным ASTM для CuInSe_2 .

Установлено, что в зависимости от условий проведения электролиза получаемое соединение обладает разным типом проводимости. Так при электролизе в интервале потенциалов от -0,25 до -0,5 В соединение CuInSe_2 обладает дырочной проводимостью (р-тип), а в области потенциалов от -0,8 до -1,0 В – электронной проводимостью

(n-тип). Рентгенограммы пленок, полученных из кислых растворов, содержащих $C_{\text{Cu(II)}} = C_{\text{Se(IV)}} = \text{const}$ на стеклоуглеродном электроде в аналогичном интервале потенциалов, не позволили идентифицировать в этой пленке только селенид меди (I). Наряду с селенидом меди (I), образуются селениды меди (II) разной стехиометрии (рис.6а). Тогда как рентгенограммы полупроводниковых пленок CuInSe_2 (рис.6б) соответствуют лишь одному соединению, в котором ионы меди находятся в одновалентном состоянии. Иными словами, ионы индия (III) способствуют стабилизации Cu(I) в соединении CuInSe_2 .

Таким образом, определены условия электрохимического формирования соединения CuInSe_2 на стеклоуглеродном электроде из кислых электролитов разной природы при соотношении концентраций $C_{\text{Cu(II)}} = C_{\text{Se(IV)}} = C_{\text{In(III)}}$ в широком интервале из значений. Информация о формировании CuInSe_2 получена из анодных вольтамперных кривых по четко выраженному максимуму с $E \approx -0,76$ В. Установлено, что потенциал и величина этого максимума являются качественной и количественной характеристиками соединения CuInSe_2 . Рентгеноструктурный анализ пленок, полученных электролизом в потенциостатических условиях в интервале потенциалов

от -0,25 до -1,0 В, подтвердил образование соединения CuInSe_2 без посторонних примесей. Пленки CuInSe_2 , полученные при разных потенциалах имеют p- и n- типы проводимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дергачева М.Б., Стациук В.Н., Фогель Л.А. Электроосаждение пленок CdTe из аммиачно-хлоридного буферного электролита // Известия НАН РК (сер. хим.). 2004. №2. С. 230-234.
2. Стациук В.Н., Фогель Л.А. Электродные реакции ионов меди (II) и селена (IV) на стеклоуглеродном электроде в сернокислых растворах // Известия НАН РК (сер. хим.). 2007. №3 . С. 48-51.
3. Стациук В.Н., Фогель Л.А. Электродные реакции ионов меди(II), селена(IV) на стеклоуглеродном электроде в растворе 2 М NH_4Cl в присутствии ионов In(III) // Известия НАН РК (сер. хим.). 2008. №4 . С. 51-53.

Резюме

Табигаты және концентрациялары әртүрлі қышқыл электролиттерден алғынған шынықөміртегі электродында жартылай өткізгішті CuInSe_2 қосылысының электрохимиялық түзілүнің жағдайлары анықталды.

*Институт органического катализа и
электрохимии им. Д.В.Сокольского МОН РК,
г. Алматы* Поступила 23.09.2008 г.